555,098

### (12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

### (19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international





(43) Date de la publication internationale 18 novembre 2004 (18.11.2004)

**PCT** 

# (10) Numéro de publication internationale WO 2004/099096 A2

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: C03C 3/078
- (21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2004/001132

- (22) Date de dépôt international: 7 mai 2004 (07.05.2004)
- (25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

- (30) Données relatives à la priorité : 03/05588 7 mai 2003 (07.05.2003) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; "Les Miroirs", 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).
- (72) Inventeur; et
- (75) Inventeur/Déposant (pour US seulement): GOULAS, Catherine [FR/FR]; 20, avenue d'Ivry, F-75013 Paris (FR).
- (74) Mandataire: SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

- (81) États désignés (sauf.indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Publiée:

sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: SILICO-SODO-CALCIC GLASS COMPOSITION FOR THE PRODUCTION OF SUBSTRATES.

(54) Titre: COMPOSITION DE VERRE SILICO-SODO-CALCIQUE, NOTAMMENT POUR LA REALISATION DE SUB-STRATS.

(57) Abstract: The invention relates to a glass composition for the production of substrates or thermically stable plates, comprising the following constituents: 67 75 wt. % SiO<sub>2</sub>, 0.5 1wt % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 7 wt. % ZrO<sub>2</sub>, 9 wt. % Na<sub>2</sub>O 2, 11 wt. % K<sub>2</sub>O 4, 0 5 wt. % MgO, 5 10 wt. % CaO, 5 -12 wt. % SrO, 0 3 wt. % BaO, 0 3 wt. % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0 2 wt. % Li<sub>2</sub>O whereby Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O > 10 % MgO + CaO + SrO + BaO > 12 % and the coefficient of linear thermal expansion of said composition is 80 - 90 x 10<sup>-7</sup>/ °C. The invention also relates to the use of said glass compositions for the production of substrates, particularly emissive screens, and fire-resistant glazing.

(57) Abrégé: La présente invention concerne une composition de verre destinée à la fabrication de substrats ou de plaques thermiquement stables qui comprend les constituants ci-après dans les proportions pondérales suivantes SiO<sub>2</sub> 67 - 75%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,5 - 1%, ZrO<sub>2</sub> 2 - 7%, Na<sub>2</sub>O 2 - 9%, K<sub>2</sub>O 4 - 11%, MgO 0 - 5%, CaO 5 - 10%, SrO 5 - 12%, BaO 0 - 3%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0 - 3%, Li<sub>2</sub>O 0 - 2% avec les relations Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O > 10% MgO + CaO + SrO + BaO > 12% et ladite composition présentant un coefficient de dilatation thermique compris entre 80 et 90 x 10<sup>-7</sup>/°C. Elle concerne également l'utilisation de ces compositions de verre pour la réalisation de substrats, notamment pour écrans émissifs, et de vitrages anti-feu.



20

25

30

## COMPOSITION DE VERRE SILICO-SODO-CALCIQUE, NOTAMMENT POUR LA REALISATION DE SUBSTRATS.

La présente invention se rapporte à des compositions de verre aptes à être transformées en ruban de verre, notamment par le procédé « Float », dans lequel peuvent être découpées des plaques résistant à la chaleur. Ces plaques peuvent être utilisées notamment pour la réalisation de substrats entrant dans la fabrication d'écrans émissifs tels que des écrans plasmas, des écrans électroluminescents et des écrans à cathode froide (Field Emission Display - FED), ou de vitrages anti-feu.

Le verre employé pour réaliser de tels substrats est un verre appartenant à la famille des verres silico-sodo-calciques, couramment utilisés pour former des vitrages destinés aux bâtiments ou aux véhicules automobiles. Si ce type de verre est satisfaisant en ce qui concerne la résistance chimique, la planéité et les défauts qu'il contient, en revanche le niveau de performances en matière d'aptitude au jaunissement s'avère insuffisant pour l'application visée.

Lors de la fabrication d'écrans émissifs, le substrat est soumis à plusieurs traitements qui ont pour but de stabiliser ses dimensions et de fixer une série de couches de différents composés, tels que des émaux, déposées sur sa surface. Pour fixer ces couches d'épaisseurs variables, le substrat est traité thermiquement en général à une température supérieure à 550°C. A cet égard, il est important de faire en sorte que le coefficient de dilatation du verre utilisé soit du même ordre de grandeur que celui des composés déposés à sa surface de manière à éviter l'apparition de craquelures. Si le verre silico-sodo-calcique a généralement un coefficient de dilation qui convient, en revanche sa tenue en température est insuffisante et il est nécessaire de le placer sur une dalle rectifiée pour éviter toute déformation lors des traitements thermiques.

Par ailleurs, il a été observé que les substrats en verre silico-sodo-calcique portant des couches à base d'argent traitées thermiquement ont tendance à développer une coloration jaune. On attribue ce phénomène de jaunissement à la migration des ions Ag<sup>+</sup> dans le verre, lesquels ions sont ensuite réduits sous la forme de particules colloïdales Ag<sup>o</sup> qui absorbent la lumière dans l'intervalle à longueur d'onde de 390 à 420 nanomètres. Le jaunissement du verre contribue à dégrader la qualité de l'image.

Les verres utilisés pour la fabrication de vitrages anti-feu appartiennent à la catégorie des verres borosilicates. Ces verres, qui présentent une bonne résistance à la

10

15

20

25

chaleur et aux chocs thermiques, se caractérisent par un coefficient de dilatation relativement faible. Il en résulte que la résistance mécanique de ce type de verre ne peut pas être améliorée de manière importante par trempe thermique car il n'est pas permis d'avoir le développement de fortes contraintes dans le verre.

Des compositions de verre permettant d'obtenir des plaques ou des substrats à déformation quasiment nulle lors de traitements thermiques de l'ordre de 550 à 600°C et aptes à subir une trempe thermique sont décrites dans WO-A-96/11887. Il s'agit de compositions de verre ayant les propriétés recherchées pour des écrans plasmas qui utilisent peu ou pas d'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0 à 18 %), un taux élevé de zircone ZrO<sub>2</sub> (6,5 à 20 %) et une teneur en SiO<sub>2</sub> n'excédant pas 63 %.

Dans FR-A-2 578 550 sont également décrites des compositions permettant de fournir des substrats stables thermiquement qui associent de l'alumine (0 à 5 %) et de la zircone (5 à 10 %).

Cependant, que ce soit avec l'une ou l'autre des compositions, le phénomène de jaunissement du verre persiste. Il y a donc un besoin de disposer de compositions de verre améliorées qui permettent d'obtenir des verres ayant un degré de jaunissement le plus faible possible.

La présente invention a pour but de proposer une composition de verre permettant de fabriquer une plaque ou un substrat présentant une résistance au jaunissement améliorée, et qui conserve les propriétés précédemment évoquées, en particulier un coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  au moins équivalent aux verres silico-sodo-calciques connus.

L'invention a pour objet une composition de verre destinée à la fabrication de substrats ou de plaques thermiquement stables qui comprend les constituants ci-après, dans les proportions pondérales suivantes :

$SiO_2$	67 - 75 %
$Al_2O_3$	0,5 - 1 %
$ZrO_2$	2 - 7 %
Na <sub>2</sub> O	2 - 9 %
$K_2O$	4 - 11 %
MgO	0 - 5 %
CaO	5 - 10 %
SrO	5 - 12 %
BaO	0 - 3 %
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ZrO <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O K <sub>2</sub> O MgO CaO SrO

10

25

30

3

 $B_2O_3$  0 - 3 %

 $Li_2O$  0 - 2 %

avec les relations

 $Na_2O + K_2O > 10 \%$ 

MgO + CaO + SrO + BaO > 12 %

et ladite composition présentant un coefficient de dilatation thermique compris entre 80 et 90 x 10<sup>-7</sup>/°C, notamment inférieur à 85 x 10<sup>-7</sup>/°C, et de préférence compris entre 81 et 84 x 10<sup>-7</sup>/°C.

Les substrats ou les plaques obtenues à partir des compositions conformes à l'invention, sont aptes à subir les traitements thermiques nécessaires à leur application, par exemple en tant qu'écran plasma, et présentent un degré de jaunissement plus faible par rapport aux verres silico-sodo-calciques. L'amélioration du vieillissement du verre consistant à limiter l'apparition de la coloration jaune n'est cependant pas obtenue au détriment des autres propriétés du verre.

La réduction du jaunissement repose sur le choix d'une teneur élevée en SiO<sub>2</sub> (égale ou supérieure à 67 %), très faible en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,5 à 1 %) et faible en ZrO<sub>2</sub> (2 à 7 %). Grâce à la combinaison des constituants telle qu'elle résulte de la définition de l'invention, on peut obtenir des verres dont le coefficient de dilatation thermique reste du même ordre de grandeur que celui d'un verre silico-sodo-calcique traditionnel, à savoir qu'il est compris entre 80 et 90 x 10<sup>-7</sup>/°C, notamment inférieur à 85 x 10<sup>-7</sup>/°C, et de préférence compris entre 81 et 84 x 10<sup>-7</sup>/°C mesuré à une température comprise entre 20 et 300°C.

La combinaison des constituants précités permet également d'obtenir des verres présentant une température inférieure de recuisson (« strain point ») supérieure à 570°C, de préférence 580°C, température qui est supérieure d'au moins 70°C environ à celle d'un verre silico-sodo-calcique traditionnel. Il est connu que le verre n'a plus aucun comportement visqueux au-dessous du strain point correspondant à la température à laquelle le verre a une viscosité de l'ordre de 10<sup>14,5</sup> poises. De fait, le strain point est un point de repère intéressant pour évaluer la tenue en température d'un verre. Le strain point des verres selon l'invention est comparable à celui que l'on obtient pour d'autres verres connus pour réaliser des écrans (voir WO 96/11 887 et FR 2 758 550).

Les verres selon l'invention présentent en général une densité à 25°C inférieure à 3, de préférence de l'ordre de 2,7, comparable à celle des verres existants utilisés pour la fabrication d'écrans.

10

15

25

30

Les verres selon l'invention sont bien adaptés aux techniques de fusion associées au procédé « Float » qui opère par flottage du verre sur un bain de métal fondu, notamment d'étain. Ils n'entraînent qu'une très faible corrosion des réfractaires, du type AZS (alumine-zircone-silice), habituellement employés dans ce type de four.

Les verres selon l'invention peuvent être facilement fondus et transformés en ruban de verre à des températures du même ordre que celles retenues pour la fabrication d'un verre silico-sodo-calcique classique.

Ainsi, ils présentent généralement une température de liquidus  $T_{liq}$  correspondant à la température de fusion des matières premières vitrifiables d'au plus 1180°C, notamment comprise entre 1130 et 1170°C. Ces verres présentent aussi pour une viscosité  $\eta$ , en poises, telle que log  $\eta=3,5$ , une température au moins égale à 1160°C, notamment comprise entre 1160 et 1200°C. Cette température correspond pour l'homme du métier à la viscosité idéale pour opérer le formage du verre.

Les compositions selon l'invention présentent un « palier de travail », défini par la différence de température  $T_{log \eta} = 3.5 - T_{liq}$  (correspondant à la zone de température permettant d'effectuer la fusion et le formage du verre), d'au moins 10 à 30 °C. Ce palier, bien qu'étroit, est suffisant pour assurer le formage dans de bonnes conditions sans risque majeur au niveau notamment du fonctionnement du four.

Le rôle des constituants entrant dans la composition de verre selon l'invention est défini ci-après.

SiO<sub>2</sub> joue un rôle essentiel. Sa teneur est nécessairement égale ou supérieure à 67 %, sans toutefois excéder 75 %; au-delà, la fusion du mélange vitrifiable et l'affinage du verre nécessitent des températures élevées qui provoquent une usure prématurée des réfractaires du four. Au-dessous de 67 % en poids de silice, les performances du verre, notamment en terme de jaunissement, se trouvent réduites. Les verres qui sont le mieux adaptés aux conditions de flottage sur un bain de métal fondu et présentent les meilleures propriétés, comprennent entre 67 et 71 % de SiO<sub>2</sub>.

L'alumine joue un rôle de stabilisant. Elle contribue à augmenter la résistance chimique du verre et le strain point.

ZrO<sub>2</sub> joue également un rôle de stabilisant. Cet oxyde augmente dans une certaine mesure la résistance chimique du verre et favorise l'augmentation du strain point. Le pourcentage de ZrO<sub>2</sub> n'excède généralement pas 7 % afin de ne pas pénaliser la fusion. Si cet oxyde est difficile à fondre, il présente l'avantage de n'augmenter que modérément la viscosité des verres selon l'invention aux températures élevées, contrairement aux autres

10

15

20

25

30

oxydes comme la silice ou l'alumine. L'utilisation de ZrO<sub>2</sub> permet d'éviter d'introduire dans ces verres des oxydes tels que B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou d'augmenter la quantité d'oxydes alcalins, l'un des effets de ces oxydes étant de réduire la viscosité du verre.

L'alumine et la zircone jouent des rôles assez similaires : la somme des teneurs en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZrO<sub>2</sub> est de préférence inférieure à 6 %.

Les oxydes Na<sub>2</sub>O et K<sub>2</sub>O permettent de maintenir la température de fusion des verres et la viscosité aux températures élevées dans les limites indiquées précédemment. Pour ce faire, la somme de ces oxydes demeure égale ou supérieure à 10 %, de préférence comprise entre 10 et 15 %. Comparativement à un verre silico-sodo-calcique traditionnel, la présence de Na<sub>2</sub>Oet K<sub>2</sub>O permet d'augmenter considérablement leur résistance chimique, notamment leur résistance hydrolytique, ainsi que leur résistivité. Lorsqu'on souhaite augmenter la teneur globale en Na<sub>2</sub>O et K<sub>2</sub>O, il est préférable que ce soit la teneur en K<sub>2</sub>O qui augmente car cela permet de fluidifier le verre sans trop abaisser le strain point. De manière avantageuse, le rapport pondéral de la teneur en Na<sub>2</sub>O à la teneur en K<sub>2</sub>O est inférieur ou égal à 0,7.

Les oxydes alcalino-terreux ont pour effet globalement d'élever le strain point : en règle générale leur teneur totale, notamment en MgO, CaO, SrO, et BaO, est supérieure à 12 %, de préférence supérieure ou égale à 15 %.

Au-delà de 15 % environ, l'aptitude des verres à dévitrifier s'accroît et peut devenir incompatible avec les conditions de fabrication du verre par flottage sur bain métallique fondu. Ce sont pour l'essentiel CaO et MgO qui permettent d'accroître la valeur du strain point.

Afin de maintenir la dévitrification des verres dans des limites acceptables, la teneur pondérale en CaO et MgO n'excède pas 5 % et 10 %, respectivement.

BaO et SrO permettent d'augmenter la résistance chimique du verre et BaO a également pour effet de diminuer la température de fusion ainsi que la viscosité aux températures élevées.

L'oxyde de bore, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, est optionnel. Cet oxyde formateur de réseau peut être ajouté ou se substituer à SiO<sub>2</sub>. Il diminue la température de fusion du mélange vitrifiable ainsi que la viscosité du verre aux températures élevées. Il diminue aussi l'aptitude du verre à dévitrifier, en particulier en évitant l'élévation de la température en liquidus.

L'oxyde de lithium, Li<sub>2</sub>O, est également optionnel. Il peut être introduit dans le verre en une quantité n'excédant pas 2 %, et a notamment pour effet d'abaisser la température de fusion.

20

D'une façon globale, la fusion des verres selon l'invention reste dans des limites de températures acceptables sous réserve que la somme des teneurs en  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  et  $ZrO_2$  demeure égale ou inférieure à 83 %, de préférence 80 %. Par limites acceptables, on entend ici que la température du verre correspondant à une viscosité  $\eta$ , telle que  $\log \eta = 2$ , ne dépasse pas environ 1560°C et de préférence 1550°C.

Les compositions de verre préférées selon l'invention comprennent les constituants ci-après dans les proportions suivantes :

SiO <sub>2</sub>	67 - 75 %
$Al_2O_3$	0,5 - 1 %
$ZrO_2$	2 - 5 %
Na <sub>2</sub> O	2 - 4 %
$K_2O$	7 - 11 %
MgO	0 - 2 %
CaO	6 - 10 %
SrO	6 - 12 %
BaO	0-2%
$B_2O_3$	0 - 3 %
Li <sub>2</sub> O	0 - 2 %
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ZrO <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> O K <sub>2</sub> O MgO CaO SrO BaO B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Les compositions de verre selon l'invention peuvent être utilisées pour la fabrication de plaques résistant à la chaleur, pour former notamment des substrats pour écrans de type plasma, électroluminescent ou à cathode froide. Ces substrats peuvent être obtenus par découpe de feuilles de verre à partir d'un ruban de verre continu obtenu par flottage du verre sur bain de métal fondu. Ils peuvent présenter une épaisseur de verre variant de 0,5 mm à 10 mm.

Ces plaques peuvent aussi être utilisées pour la fabrication de vitrages anti-feu, notamment également obtenus par découpe d'un ruban de verre flotté.

Les avantages présentés par les compositions selon l'invention seront mieux appréciés au travers des exemples de réalisation rassemblés dans le tableau 1 en annexe.

Les exemples 1 à 4 décrivent des compositions de verre conformes à l'invention.

Le verre de l'exemple 5 correspond à une composition de verre silico-sodo-calcique classique utilisée pour fabriquer un ruban de verre selon le procédé Float. Le verre de l'exemple 6 est un verre vendu sous la dénomination PD200 par ASAHI adapté à la réalisation d'écrans émissifs.

10

25

Dans ce tableau sont regroupées pour chaque exemple les teneurs pondérales et les valeurs des propriétés des verres obtenus : température inférieure de recuisson (strain point), coefficient de dilatation thermique  $\alpha_{25\text{--}300^{\circ}\text{C}}$ , b\*,  $T_{\text{liq}}$  -  $T_{\log\eta=3,5}$ ,  $T_{\log\eta=2}$  et densité.

La valeur de b\* est représentative du degré de jaunissement du verre. Elle est mesurée de la manière suivante :

Une couche d'argent métallique est déposée à la surface du verre selon la méthode dite « sputtering ». Le verre est ensuite chauffé à 580°C à la vitesse de 10°C/min, maintenu à cette température pendant 30 min puis refroidi à la température ambiante à la vitesse de 5°/min. Le verre est immergé dans une solution de HNO<sub>3</sub> pour éliminer la couche d'argent. La mesure de la coordonnée chromatique b\* est réalisée sous illuminant D65 en prenant l'observateur de référence colorimétrique décrit par la Commission Internationale de l'Eclairage (C.I.E.) 1931.

Les autres propriétés ont été mesurées selon des méthodes bien connues de l'homme du métier.

Comme le montrent les exemples 1 à 4, le degré de jaunissement après traitement thermique des verres selon l'invention est nettement plus faible que celui du verre silico-sodo-calcique de l'exemple 5 ou du verre pour écran de l'exemple 6.

On note que le coefficient  $\alpha$  conserve une valeur satisfaisante, supérieure à 80 x  $10^{-7}$ /°C, comparable aux verres de référence précités.

Le strain point des verres selon l'invention est bien plus élevé que celui du verre silico-sodo-calcique et amélioré par rapport au verre pour écran.

Par ailleurs, la fabrication des verres selon l'invention dans les conditions du procédé Float s'effectue sans problème, que ce soit au niveau de la fusion dans le four ou du flottage sur le bain de métal fondu, étant donné que l'écart entre la température  $T_{\log\eta}=3.5$  et la température de liquidus  $T_{liq}$  reste positive.

WO 2004/099096 PCT/FR2004/001132

8 Tableau 1

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6
SiO <sub>2</sub>	67,5	67,5	67,5	67,5	71,4	58,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,50	0,50	0,50	0,50	0,60	6,75
ZrO <sub>2</sub>	2	2	2	2	0	2,85
Na <sub>2</sub> O	2,0	4,0	3,0	3,0	14,0	4,1
K <sub>2</sub> O	10,0	8,0	10,0	10,0	0	6,4
MgO	0	0	0	0	4	2,0
CaO	9	9	8	10	9,6	4,95
SrO	9	9	9	7	0	7,05
BaO	0	0	0	0	O	8
Strain point (°C)	592	584	586	586	505	581
$\alpha (x 10^{-7}/^{\circ}C)$	81,32	82,72	83,92	83,60	89,00	83,00
b*	≤ 2	≤ 2	≤ 2	≤ 2	8,2	6,4
$T_{\text{liq}}$ - $T_{\log \eta} = 3.5$ (°C)	≥ 10	≥ 10	≥ 10	≥ 10	65	. 155
$T_{\log \eta} = 2$ (°C)	1559	1527	1558	1543	1450	1545
Densité	2,71	2,71	2,71	2,70	2,52	2,76

# REVENDICATIONS

1. Composition de verre destinée à la fabrication de substrats ou de plaques thermiquement stables, caractérisée en ce qu'elle comprend les constituants ci-après dans

5 les proportions pondérales suivantes :

	$SiO_2$	67 - 75 %
	$Al_2O_3$	0,5 - 1 %
	$ZrO_2$	2 - 7 %
	Na <sub>2</sub> O	2 - 9 %
10	$K_2O$	4 - 11 %
	MgO	0 - 5 %
	CaO	5 - 10 %
	SrO	5 - 12 %
	BaO	0 - 3 %
15	$B_2O_3$	0 - 3 %
	Li <sub>2</sub> O	0 - 2 %

avec les relations

$$Na_2O + K_2O > 10^{-}\%$$
  
 $MgO + CaO + SrO + BaO > 12^{-}\%$ 

- et ladite composition présentant un coefficient de dilatation thermique compris entre 80 et 90 x 10<sup>-7</sup>/°C, notamment inférieur à 85 x 10<sup>-7</sup>/°C, et de préférence compris entre 81 et 84 x 10<sup>-7</sup>/°C.
  - 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la somme des teneurs en MgO, CaO, SrO et BaO est supérieure ou égale à 15 %.
- 25 3. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que la somme des teneurs en Na<sub>2</sub>O et K<sub>2</sub>O est comprise entre 10 et 15 %.
  - 4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le rapport pondéral de la teneur en Na<sub>2</sub>O à la teneur en K<sub>2</sub>O est inférieur ou égal à 0,7.
- 5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la teneur en SiO<sub>2</sub> est inférieure à 71 %.
  - 6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la somme des teneurs en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZrO<sub>2</sub> est inférieure ou égale à 6 %.

7. Composition selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle comprend les constituants ci-après dans les proportions pondérales suivantes :

SiO <sub>2</sub>	67 - 75 %
$Al_2O_3$	0,5 - 1 %
$ZrO_2$	2 - 5 %
$Na_2O$	2 - 4 %
$K_2O$	7 - 11 %
MgO	0 - 2 %
CaO	6 - 10 %
SrO	6 - 12 %
BaO	0-2%
$B_2O_3$	0 - 3 %
$Li_2O$	0 - 2 %.
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ZrO <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O K <sub>2</sub> O MgO CaO SrO BaO B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

- 8. Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle présente un strain point supérieur à 570°C, de préférence supérieure à 580°C.
  - 9. Composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle présente une température de liquidus T<sub>liq</sub> d'au plus 1180°C, de préférence comprise entre 1130 et 1170°C.
- 10. Composition selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce qu'elle
   20 présente une viscosité correspondant à log η = 3,5 à une température au moins égale à 1160°C, de préférence comprise entre 1160 et 1200°C.
  - 11. Composition selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce qu'elle présente une viscosité correspondant à  $\log \eta = 2$  à une température ne dépassant pas 1560°C, de préférence 1550°C.
- 25 12. Composition selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'elle présente une densité à 25°C inférieure à 3, de préférence de l'ordre de 2,7.
  - 13. Utilisation de la composition selon l'une des revendications 1 à 12 pour la fabrication de substrat pour écran émissif de type plasma, écran luminescent ou écran à cathode froide, notamment à partir d'une feuille de verre découpée dans un ruban de verre obtenu par flottage du verre sur un bain de métal fondu.
  - 14. Utilisation de la composition selon l'une des revendications 1 à 12 pour la fabrication de vitrage anti-feu, notamment réalisé à partir d'une feuille de verre découpée dans un ruban de verre obtenu par flottage du verre sur un bain de métal fondu.